

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000265290
 PUBLICATION DATE : 26-09-00

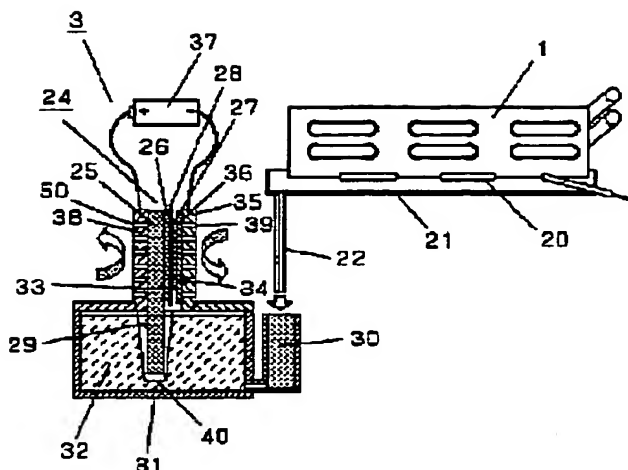
APPLICATION DATE : 18-03-99
 APPLICATION NUMBER : 11073333

APPLICANT : MATSUSHITA REFRIG CO LTD;

INVENTOR : INATANI MASATOSHI;

INT.CL. : C25B 9/00 A23L 3/36 A61L 2/20
 C02F 1/42 C02F 1/46 C25B 1/04
 C25B 1/30 C25B 11/08 C25B 11/10

TITLE : WATER ELECTROLYZER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the leakage of water without necessitating a complicated structure by bring an anode into close contact with a capillary tube base body and dipping a part of the capillary tube base body in electrolyzed water.

SOLUTION: The anode 26 and the capillary tube base body 25 are in close contact with each other and a part of the capillary tube base body 25 is dipped into the electrolyzed water 29. The capillary tube base body 25 sucks up the electrolyzed water 29 with capillary attraction to supply the electrolyzed water 29 on the anode 26 surface and further an electrolytic solution is carried to a solid electrolyte membrane 28 through the porous anode 26 to cause the electrolysis of water. In such a case, because the electrolyzed water 29 in the anode 26 is held with the capillary attraction, a seal for preventing the water leakage is made needless. Water obtained by passing dew condensed water in a cooler 1 or defrosted water through a filter 30 and an ion exchange resin 32 from a drain pipe 22 and having small cation is used for the electrolyzed water 29. Then, the replenishment of fresh water in a refrigerator is needless and the lowering of the charge movability of the solid electrolyte membrane 28 is prevented.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-265290
(P2000-265290A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
C 2 5 B	9/00	C 2 5 B 9/00	A 4 B 0 2 2
A 2 3 L	3/36	A 2 3 L 3/36	Z 4 C 0 5 8
A 6 1 L	2/20	A 6 1 L 2/20	J 4 D 0 2 5
C 0 2 F	1/42	C 0 2 F 1/42	Z 4 D 0 6 1
	1/46	1/46	Z 4 K 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-73333

(22) 出願日 平成11年3月18日 (1999.3.18)

(71) 出願人 000004488

松下冷機株式会社

大阪府東大阪市高井田本通4丁目2番5号

(72) 発明者 稲谷 正敏

大阪府東大阪市高井田本通4丁目2番5号

松下冷機株式会社内

(74) 代理人 10009/445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

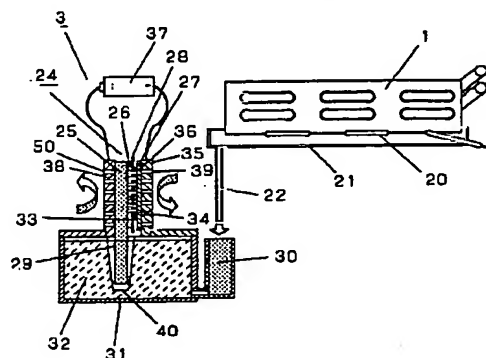
(54) 【発明の名称】 水電解装置

(57) 【要約】

【課題】 コンパクトな水電解装置でオゾンを生成し冷蔵庫の食品貯蔵庫内防菌・防カビ・脱臭を行う。

【解決手段】 電解水と、多孔質体からなる毛細管基体と、多孔質体からなる陽極と固体電解質膜と陰極とで構成された電解セルとで、毛細管基体の一部を電解水に浸漬し毛細管力で電解セル内に注水する。

- 1 冷却器
- 3 水電解装置
- 24 電解セル
- 25 毛細管基体
- 26 陽極
- 27 陰極
- 28 固体電解質膜
- 29 電解水
- 30 フィルター
- 32 イオン交換樹脂
- 33 給水補助管
- 34 ガス検知電極
- 37 直流電源



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解水と、多孔質体からなる毛細管基体と、多孔質の陽極と、陰極と、その陽極と陰極とをゼロギャップで仕切る固体電解質膜とからなる電解セルとからなり、前記陽極と前記毛細管基体とが密着し、その毛細管基体の一部が前記電解水に浸漬されたことを特徴とする水電解装置。

【請求項2】 陰極をガス拡散電極とした請求項1記載の水電解装置。

【請求項3】 金、白金、銀、等の貴金属で表面処理したチタンの焼結体を毛細管基体とした請求項1、2のいずれか一項記載の水電解装置。

【請求項4】 固体電解質膜と接する多孔質陽極面の一部に不導体面を形成した給水補助板を持つことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項記載の水電解装置。

【請求項5】 冷却器表面で生成したデフロスト水又は結露水を電解水としたことを特徴とする請求項1から4のいずれか一項記載の水電解装置。

【請求項6】 冷却器表面で生成したデフロスト水又は結露水をフィルター及び／又はイオン交換樹脂に送水し、ろ化及びイオン交換処理した水を電解水とすることを特徴とする請求項5記載の水電解装置。

【請求項7】 冷却器とファンとで冷風を循環させ、収納庫内を保冷する冷蔵庫で、収納庫内を循環する冷風が直接あたらない表面に不活性塗膜を設け、その不活性塗膜表面上で生成するデフロスト水又は結露水を電解水とした請求項1から6のいずれか一項記載の水電解装置。

【請求項8】 冷却器表面に生成した氷や霜を融解させるデフロストサイクル毎にデフロスト水を所定量確保する計量カップを有し、必要量のみをイオン交換樹脂に通じて処理した水を電解水としたことを特徴とする請求項1から7のいずれか一項記載の水電解装置。

【請求項9】 収納庫内を0.03ppm以下の常在オゾン濃度になるように電解セルの電圧制御ができる直流電源を有することを特徴とする請求項1から8のいずれか一項記載の水電解装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水を電気分解して生成したオゾンで、食品を保蔵する冷蔵庫庫内の防菌・防カビ・脱臭と食品の長期保蔵を目的とする水電解装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、食品の保蔵庫、特に家庭用の冷凍冷蔵庫では多種の食品を同じ循環風の収納庫内に置くことが多く、頻繁なドア開閉での温度上昇も加味すると、食材間での臭い移りや、菌やカビの進入・増殖等の衛生面からの対策が課題となっている。また、野菜の鮮度を維持するには乾燥を防止することが重要であり、適度な湿度が要求され、野菜、果物、肉やハムを保存する冷蔵

庫庫内の高湿度化がさらに進みつつある。しかし、高湿度化は、収納庫内で細菌やカビを増殖させる問題があるため、高湿度下における効果的な防菌・防カビ・脱臭仕様が不可欠となってきた。

【0003】従来の防菌・防カビ・脱臭方法の一つとして、実開昭62-4342号公報に記載される、空気循環ファンと、沿面放電式のオゾン発生部と、オゾン反応槽と、未反応のオゾンを分解するオゾン分解フィルターとを備えた脱臭装置がある。これはオゾン発生部で生成するオゾンと循環ファンで運び込まれる悪臭成分を含む空気とを反応槽で反応させ脱臭するものであり、余分な未反応オゾンについては冷蔵庫の食品収納庫内に不確定濃度のオゾンを撒き散らすことのない様に、オゾン分解フィルターで処理するものである。

【0004】オゾンは非常に高い酸化力を持ち、悪臭成分、及び、細菌やカビを酸化することにより、細菌やカビの不活化と、臭い成分の分解を行う。そして、オゾン自身は分解後、酸素に変わる為、比較的 안전한殺菌法として利用されている。

【0005】しかし、放電式のオゾン発生装置は一般に、空気中の酸素を放電エネルギーで酸化し、オゾンを生成するものであり、空気中に含まれる窒素も酸化する為に、一酸化窒素や二酸化窒素のような窒素酸化物が不純物として生成する。また、湿度が高くなると電極間が短絡状態となり、放電が停止、又は放電を開始せず、オゾンの発生が不安定となる。

【0006】さらには、温度変化、湿度変化、経時変化により大きくオゾン生成量が変化する為、濃度制御が非常に困難な問題があった。また、窒素酸化物の生成は、分解フィルター上にて窒素酸化物による硝酸根が介在し、水分と反応すると分解フィルター面が酸で侵食され劣化する問題があった。

【0007】また、電極面にヒータによる乾燥策を講じた場合には、放電開始と同時に必要以上のオゾンが生成し、分解フィルターに余力がないと、高濃度のオゾンガスが庫内に流れ出し、庫内濃度が1ppmの危険濃度以上に、また、0.06ppmの環境基準値以上になる恐れがある。よって通常、分解フィルターは必要以上に大きくし、脱臭器外には一切漏れることの内容に設計している。そのため、酸化反応は脱臭機内でのみ生じるものとなり、冷蔵庫収納部における壁面や食品表面のオゾンによる防菌・防カビ処理は困難となる。

【0008】また、窒素酸化物を生成しないためには酸素付加膜を通したガスで処理する方法があるが酸素付加膜を透過するための圧損が大きく、装置自体が大きくなり高価となる問題がある。

【0009】オゾンを発生させる方法としては、特公平2-44908号公報で記載されるように、イオン交換膜である固体電解質膜をはさみ、陽極室と陰極室とを構成し、陰極室では空気電極を、陽極室ではオゾン発生極

を設け、陰極室に空気を送風し、陽極室に水を送りこみ、陽極室の水を電気分解すると陽極で生成する酸素の副生成物としてオゾンを得るものがある。この水を電気分解により生成するオゾン水を電解式オゾンと言い、中性で純粋なオゾンであるため、湿度の高い庫内の防菌・防カビ・脱臭用のオゾンとして有効である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公平2-44908号公報のようにイオン交換膜である固体電解質膜をはさみ、陽極室と陰極室とを構成し、陰極室には空気を、陽極室には水を送りこむには両室の分離が必要であり、特に陽極室における水漏れ防止仕様が複雑となり、また、陽極室へ水を送りこむ水ポンプや、陰極室に空気を送るファン、又はエアーポンプが必要となりさらに構造が複雑となる。

【0011】そこで本発明は、上記する問題点を解消することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記する目的を達成する為に、電解水と、多孔質体からなる毛細管基体と、多孔質陽極と、陰極と、その陽極と陰極とをゼロギャップで仕切る固体電解質膜とからなる電解セルとからなり、前記陽極と前記毛細管基体とが密着し、その毛細管基体の一部が前記電解水に浸漬されたものである。

【0013】また、陰極をガス拡散電極とし、また、金、白金、銀、等の貴金属で表面処理したチタンの焼結体を毛細管基体としたものである。

【0014】また、固体電解質膜と接する陽極面の一部が不導体面を形成したものである。

【0015】さらに、冷却器表面で生成したデフロスト水又は結露水を電解水とし、冷却面で生成したデフロスト水又は結露水をフィルター及び／又はイオン交換樹脂塔に送水し、ろ化、又はイオン交換処理した水を電解水としたものである。

【0016】また、冷却器とファンとで、冷風を循環させ、収納庫内を保冷する冷蔵庫で、庫内を循環する冷風が直接あたらない冷却器一端の表面に不活性塗膜を設け、その不活性塗膜表面上で生成するデフロスト水又は結露水を電解水としたものである。

【0017】また、冷却面に生成した水や霜を融解させるデフロストサイクル毎にデフロスト水を必要量確保し、必要量のみをイオン交換樹脂塔に通じて処理した水を電解水としたものである。

【0018】また、収納庫内を0.03ppm以下の常在オゾン濃度になるように電解セルに印加する直流電圧を制御したものである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の各請求項に記載した構成とすることにより実施できるのであるが、その実施の形態を理解し易いように以下に構成とその構成による作用

を併記する。

【0020】請求項1記載の発明は、電解水と、多孔質体からなる毛細管基体と、多孔質の陽極と陰極とその両極をゼロギャップで仕切る固体電解質膜とからなる電解セルとで構成し、前記陽極と前記毛細管基体とが密着し、その毛細管基体の一部が前記電解水に浸漬されたもので、毛細管基体が電解水を毛細管現象で吸い上げ、毛細管基体と接する陽極面に電解水を供給し、さらに多孔質の陽極を通じ固体電解質膜に電解液は伝わることで水の電気分解が生じ、陽極の電解水は毛細管力で保持されるため水漏れのシールは必要としない。

【0021】請求項2記載の発明は、陰極をガス拡散電極としたものであり、両極の水シールが不要となり電極面の密着性が向上し電流効率が良くなり水素の生成も無く爆発の危険を防止した。

【0022】請求項3記載の発明は、金、白金、銀、等の貴金属で表面処理したチタンの焼結体を毛細管基体としたもので、電解水との接触面にできる雑菌の繁殖を防止すると共に電極としての伝導性を維持する。

【0023】請求項4記載の発明は、固体電解質膜と接する多孔質陽極面の一部に不導体面を形成した給水補助板を有するもので、陽極と固体電解質膜との界面への電解液の供給を円滑にする。

【0024】請求項5記載の発明は、冷却器表面で生成したデフロスト水又は結露水を電解水としたもので、冷蔵庫内に新たな水の補給を不要としたものである。

【0025】請求項6記載の発明は、冷却面で生成したデフロスト水又は結露水をフィルター及び／又はイオン交換樹脂塔に送水し、ろ化又はイオン交換処理した水を電解水としたもので、固体電解質膜の電荷移動能力の低下を防止する。

【0026】請求項7記載の発明は、冷却器とファンとで冷風を循環させ、収納庫内を保冷する冷蔵庫で、庫内を循環する冷風が直接あたらない冷却表面に不活性塗膜を設け、その不活性塗膜表面上で生成するデフロスト水又は結露水を電解水としたもので、異物やカチオンの含まない純水できれいな水を得る。

【0027】請求項8記載の発明は、冷却器表面に生成した水や霜を融解させるデフロストサイクル毎にデフロスト水を必要量確保し、必要量のみをイオン交換樹脂に通じて処理した水を電解水としたもので、電解水の滞留による腐敗防止と、イオン交換樹脂とのイオン交換効率を良くするものである。

【0028】請求項9記載の発明は、収納庫内を0.03ppm以下の常在オゾン濃度になるように電解セルに印加する直流電圧を制御するもので、電圧制御により安定なオゾン濃度制御が容易にでき防菌防カビ脱臭の効果も大きいものである。

【0029】以下本発明の一実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0030】(実施の形態1) 図1は本発明の実施の形態1における冷却器1とファン2と水電解装置3と断熱箱体4で構成する冷蔵庫5の概略を示す縦断面図で、図2は同じ冷蔵庫5の冷却室6内の構成を示す斜視図である。

【0031】冷蔵庫5は、断熱箱体4と扉7で、食品等を収納する収納庫内8を有するものである。その収納庫内8は冷却器1のファン2により図1の一で示す冷気の流れをつくり冷やされる。すなわち、冷却器1で冷却された冷却室6の冷気はファン2により庫内ダクト9を通り、複数の吹き出し口10から収納庫内8に吹き出され、さらに、収納庫内8の冷気は冷却室6の吸い込み口11より吸い込まれ、再び、冷却器1で冷却される様に循環する。

【0032】冷却器1は複数の放熱フィン12にヘアピン状に連なった形態をもつ一本の伝熱管13を勘合することで一体に形成したものである。この伝熱管13の出口の一方はサクシヨンパイプ14として冷蔵庫5の庫外にある機械室15の圧縮機16に連結され、もう一方の出口である吸入パイプ17は、機械室15の圧縮機16から凝縮器18と膨張弁19の順につながる冷媒パイプと結ばれ、冷凍システムが成り立っている。

【0033】すなわち、冷凍システム内に冷媒が封入され、圧縮機16が稼働すると封入された冷媒はガス状態で圧縮され高温高压ガスとなり凝縮機18内に移動する。凝縮器18では外気により高温高压ガスが冷却され液化し膨張弁19内に液状態で流れ、冷却器1で一気に膨張し気化する。冷媒が気化する時に蒸発熱を周囲から奪い、冷却器表面が冷却され冷却室6も冷やされる。気化した冷媒ガスはサクシヨンパイプ14を通り圧縮機16の低压側に吸い込まれ、再び、圧縮され、冷凍サイクルを繰り返す。

【0034】通常、0～5℃の収納庫内8温度を確保するには蒸発温度を-10℃になるように膨張弁19で調整され、冷却器の表面は-5℃以下となっている。そのため、冷却器1の表面では庫外から進入する湿気や食品から発生する水分を結露させ、又は霜や氷として成長させる。

【0035】霜や氷の成長が冷却器1の表面で進むと断熱層となり、冷却器1の熱交換効率を著しく妨げる。よって、所定時間毎に霜や氷の層を融かすデフロストサイクルが必要で、冷却器1の下面にはデフロストヒータ20が勘合により一体成形してある。

【0036】また、21は冷却器1表面に結露した水、またはデフロストサイクルにより融解したデフロスト水が流れ落ちるドレンパンであり、ドレンパン21で貯めた結露水やデフロスト水はドレンパイプ22を通り室外に運び出され蒸発皿23にて自然蒸発されるが、一部のデフロスト水については水電解装置3に利用される。

【0037】水電解装置3は庫内ダクト9内に収納され

ており、水電解装置3で生成するガスは冷気循環風に混ざって収納庫内8に噴出し、冷却室6に循環される。

【0038】図3は本発明の実施の形態1における冷却器1と水電解装置3との配置関係を示す概略図と水電解装置の概略を示す縦断面図の複合図である。

【0039】24は多孔質体からなる毛細管基体25であり、同じく多孔質体の陽極26と、陰極27と、その陽極26と陰極27とをゼロギャップで仕切る固体電解質膜28とからなる電解セルである。陽極26と毛細管基体25と密着し、その毛細管基体25の一部は電解水29に浸漬されてある。

【0040】電解水29は冷却器1の結露水又はデフロスト水をドレンパイプ22から受けるフィルター30を通し、イオン交換樹脂塔31のイオン交換樹脂32を通りぬけたカチオンの少ない水である。

【0041】33は陽極26と一体で毛細管基体25と固体電解質膜28に密着する不導体の吸水補助板で、表面処理されていない多孔質体のチタン焼結体よりなるものである。

【0042】また、34はイオン交換樹脂32と毛細管基体25との直接接しないようにした通水性のある干渉膜である。

【0043】陰極27は水素イオンと酸素ガスと電子とを効率良く水に変換するガス拡散電極34で構成されており、陰極固定板35と集電体36とを通じ、直流電源37より負の電位を付加される。

【0044】また、陽極26はオゾン選択性触媒を固体電解質膜28との界面に有したもので、毛細管基体25と陽極固定板38を通じ、直流電源37より正の電位を付加される。

【0045】また、陰極27と陽極26とは固体電解質膜28で仕切られると共に、両側から電極固定板35、38により締め付け、ゼロギャップを構成するものである。

【0046】毛細管基体25はチタンの繊維を焼結により固めた空隙率60%の多孔質材であり表面処理として白金めっきが施されている。この素材の1mm板厚の毛細管力は約30mmの高さに達した。

【0047】固体電解質膜28は水素イオンの伝達機能があるスルホン酸基を持つ高分子膜であり、その他のイオンを伝導したり、透過したりすることは比較的少ない。本実施例で使用した水素イオン伝導型膜の固体電解質膜28は、デュボン社からナフィオン膜との商品名で販売されているN117の固体高分子膜である。

【0048】陽極26は多孔質状の耐食性金属チタンの基体表面にオゾン選択性触媒としてβ型の二酸化鉛を電着により形成した。

【0049】陰極27は通気性を有する多孔性のメッシュ状のものとして、表面に白金超微粒子を担持したカーボン粉末とフッ素樹脂粉末の混合物を圧縮成形して適度

な撥水性を持たせた多孔性のガス拡散電極34であり、集電体36はステンレス多孔質体で、電子を均一に陰極27に伝達する役割を持つ。

【0050】陰極27のガス拡散電極34には、陰極固定板35の複数の空気穴39から庫内ダクト9内を流れる酸素を含む冷気が自然に送り込まれる。

【0051】ここで、本発明の実施の形態1に用いた陽極26の表面処理工程について説明する。

【0052】まず、前処理として多孔質状の耐食性金属チタン材の基体を5%の界面活性剤の溶液で超音波洗浄により脱脂し、イオン交換水ですすいだ後、5%の稀硫酸溶液の沸騰水に5分間浸漬し表面の酸化層を取り除き、さらに下地処理直前に1規定の硫酸を電解研磨液とし、 4 A/dm^2 の条件で陰極側にて電解還元処理をした。

【0053】上記の前処理後、塩化白金酸を各々0.1モルの濃度に調整した塩酸混合溶液に浸漬し、 40°C で15分間の予備乾燥後、 520°C で焼き付けた。この焼き付け下地処理を3回繰り返して、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の導電性酸化金属の下地層を設けた。

【0054】次に下地処理面を 4 A/dm^2 で30秒間の電解還元処理を行った後、オゾン発生選択性触媒として二酸化鉛の電気めっき処理を行った。

【0055】二酸化鉛のめっきは、まず3.5規定の水酸化ナトリウムの飽和酸化鉛溶液をめっき浴とし 1.1 A/dm^2 で陽極側にて20分間処理し、数ミクロンの α 型の二酸化鉛を形成した。この時の浴温は 40°C とした。

【0056】次に30重量%の硝酸鉛の1規定の硝酸浴で、 4 A/dm^2 の条件で40分間、陽極にてオゾン発生選択性触媒である β 型の二酸化鉛の触媒層を形成した。この時の浴温度は 70°C とした。

【0057】以下、上記で説明した実施の形態1の冷蔵庫5に取り付けた電解セル3の作用と電解セル3中の化学反応について説明する。

【0058】まず、冷蔵庫5を稼働すると、上記にて説明した冷凍システムにより冷却器1の表面の温度が低下し、冷却室6内が冷却される。冷却された空気はファン2により庫内ダクト9と収納庫内8を強制循環することで冷却される。冷却により収納庫内に収納される野菜や肉類等の食品は比較的腐敗は抑制されるものの、食品についた菌やドア開閉による空中のカビ孢子、落下菌、出し入れ時の手垢菌の付着等で食品や収納庫庫内8側壁は汚染され、ドア開閉による温度上昇による腐敗促進もありさらに汚れが進む。

【0059】通常、収納庫内8を $0\sim 5^\circ\text{C}$ に保冷するには冷却器1の蒸発温度を -10°C で、冷却器1の表面は -5°C 以下となっている。そのため、冷却器1の表面では庫外から進入する湿気や食品から発生する水分を結露させ、又は霜や氷として成長させるが、冷却器1下面のデフロストヒータ20により所定時間毎に融解する。

【0060】冷却器1表面に結露した水、またはデフロストサイクルにより融解したデフロスト水はドレンパン21に流れ落ち、ドレンパイプ22を通り室外に運び出され蒸発皿23にて自然蒸発される。尚、一部の結露水、又はデフロスト水については水電解装置3のフィルター30に注水される。

【0061】ドレンパイプ22より注水されたデフロスト水はフィルター30とイオン交換樹脂塔31内のイオン交換樹脂32を通過する間に、清浄化されイオン交換水となり隔離膜40を通し電解水29として確保する。

【0062】隔離膜40はポリエチレン、ポリプロピレンでできたイオン交換樹脂32の粒径より細かな網目状の繊維であり、イオン交換樹脂32が直接白金処理された毛細管基体25に触れ劣化するのを防ぐものである。

【0063】毛細管基体25は電解水29に浸漬されているので、毛細管の力で電解水29を吸い上げ陽極26にも注水する。多孔質体からなる陽極26はさらに毛細管力で持って電解水29を固体電解質膜28との界面にまで移動させる。

【0064】陽極26と固体電解質膜28の界面にイオン交換水である電解水29が満たされると、固体電解質膜28が吸水し、スルホン酸基の水素イオンが活性化し、陰極27と陽極26との電荷移動が活発化し、導通が良くなる。よって、直流電源37により電圧が印加されることで陽極26と固体電解質膜28の界面でイオン交換水である電解水29の電気分解反応が開始される。

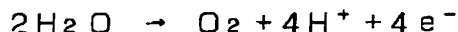
【0065】陽極26の表面材質は β 型の二酸化鉛であり、腐食電位が高く反応酸素を含むのでオゾン発生選択性触媒として働く。電極材の溶解は殆ど無く、陽極26の表面においてはイオン交換水である電解水29の水分子を酸化し、化1から化4の反応が起こる。反応式の平衡電位より化1と化4が主体となり、陽極26の表面から酸素ガスとオゾンガスが発生する。

【0066】ここで、白金等のめっき表面であれば、酸素過電圧が低く化1の反応のみでオゾンの生成は少ないが、酸素過電圧が高く、反応酸素を含む β 型の二酸化鉛では、反応酸素が化1の反応式に触媒作用として介在するため化4の反応が積極的に生じることとなり、オゾンの生成が効率良く行われ、生成ガス中のオゾン濃度は高くなる。

【0067】実施の形態1では、 2.5 V の直流電圧を印加し、 0.05 A の電流が流れることにより、約 0.2 mg/hr のオゾン発生量を得た。

【0068】

【化1】



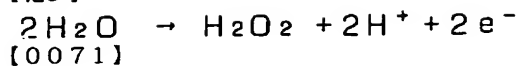
【0069】

【化2】



【0070】

【化3】



【化4】

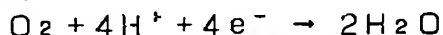


【0072】電解水29がイオン交換水であり、水素イオンの対イオンは殆ど無いため、過剰となる水素イオンは水素イオン伝導型膜である固体電解質膜28を通じて陰極27に移動する。そのため、陽極26では水素イオン濃度の増加は見られず、pHはイオン交換水と同じpHを維持し、結露水やデフロスト水は蒸留水であり中性を維持することになる。

【0073】陰極27の固体電解質膜28と接する面の背面から陰極固定板35の空気穴39を通じて庫内ダクト9内を流れる冷気が送り込まれ、陰極27をガス拡散電極34とすることにより、その空気中の酸素と、直流電源37から陰極27に流れてくる電子と、陽極26で生成されて固体電解質膜28を通過してくる水素イオンとの3つの成分が化5の反応を起こすことにより水分子を生成する。生成した水分子は固体電解質膜28に吸着するか、蒸気となって庫内ダクト内を通じ、収納庫内8に排出される。

【0074】

【化5】



【0075】また、固体電解質膜28に密着して取り付けることにより、酸素と、陰極27を経由し運ばれた電子と、固体電解質膜28を通過してくる水素イオンとを白金超微粒子の触媒作用でもって円滑に反応させることが可能となるもので、陰極27のガス拡散電極34と固体電解質膜28とを隔離すると水素イオンの移動が不導体のガス層に邪魔されて円滑に行かず、また陰極27に貫通穴が無いと庫内ダクト9空気に接する面から固体電解質膜28への酸素の移動を陰極27自身が遮断するため円滑な3つの成分の反応ができなくなる。

【0076】以上のように陰極27として多孔質状のガス拡散電極34のような貫通穴を有する多孔性のメッシュ状のものをを用い、固体電解質膜28に密着して取り付けることにより、空気穴39から送り込まれる酸素と、陽極室38から固体電解質膜39を通過してくる水素イオンと陰極35を経由して運ばれる電子により水分を生成することは、陰極27の表面からの水素ガスの発生を無くすることができ、水素ガスによる火災や爆発の危険を除去することができる。

【0077】また陰極27には電解液、浄水、イオン交換水、蒸留水、純水等を必要としないので電解水の処理や濃度調整の管理が必要でなくなるため、非常に電解セル3の構造が簡素化でき、部材の費用も削減できる。

【0078】陽極26では主に化1と化4の反応で生じる酸素とオゾンが生成する。その酸素とオゾンの混合ガ

スは陽極固定板37の複数のガス穴50から噴出し、庫内ダクト9を通じ、収納庫内8に冷気と共に排出される。

【0079】図4は陽極面積を1cm²とした電解セル3で、各印加電圧値におけるオゾン発生量を測定した結果を示す。

【0080】図4より、陽極26面から酸素やオゾンが発生する最低の電圧は2.3Vであり、その電圧以上では印加電圧値とオゾン発生量は正比例の関係を持つ。すなわち、印加電圧を微妙に調整することによりオゾン発生量を精度良くコントロールすることができる。

【0081】本実施の形態1では500Lの容積をもつ収納庫内8に2.5Vの電圧で制御する水電解装置3とをセットすると、食品が収納されていない場合には数時間で0.02ppmのオゾン濃度を得、食品を収納した時にはオゾン分解が大きく安定するのに時間がかかったが数時間にて0.01ppmのオゾン濃度を得た。

【0082】同様に360Lの収納庫内8を持つ冷蔵庫5では印加電圧を2.4Vに設定した水電解装置3をセットすることで0.02ppmの安定したオゾン濃度を得た。

【0083】通常、オゾンは高濃度において、人体への毒性を持ち、現在日本では作業環境としては0.1ppm以下との基準値が決められており、また、高濃度においては冷却室6、庫内ダクト9、収納庫内8の構成部材や収納した食品を酸化劣化させる恐れがある。

【0084】しかし本実施の形態1のように0.03ppm以下で常にその濃度を保つことができれば、構成部材や食品に何ら影響を与えず、また、ほとんどオゾンの臭いも感じず収納庫内に付着した水と介在し、酸化力の強いヒドロキシラジカルが生成し、低濃度でありながら落下菌の増殖抑制効果を持ち、酸化力に強い芽胞菌や孢子を有するカビ類も成長時の弱い形態時において殺菌や不活化をすることができる。

【0085】また、本実施の形態1では温度の安定した冷蔵庫の食品収納庫内8に水電解装置3を応用しているが、オゾン濃度は温度による多少変化するもので、温度センサーと温度補正值をインプットし電圧調整機構で調整すればさらに任意のオゾン濃度に正確に制御できる。

【0086】電解水29の腐敗はイオン交換樹脂32で抑制できるが、毛細管基体25に染込んだ水は腐敗が進みやすい。そこで毛細管基体25に白金の表面処理を行うことにより貴金属の殺菌効果を利用することで、雑菌の増殖を防止している。本実施の形態1では白金を表面処理したが、抗菌効果を持つ、金、銀、等の貴金属で表面処理したチタンの焼結体を使用しても電解水との接触面にできる雑菌の繁殖を防止すると共に電極としての伝導性を維持することができる。

【0087】固体電解質膜28と接する多孔質陽極26面の界面で水の電気分解が進むと酸素とオゾンとのガス

が界面より生成するため、毛細管力で進入してきた電解水を妨害してしまうことになる。そこで本実施の形態1では固体電解質膜27と接する陽極26の一部に不導体面を形成することで、その界面では水の電解が起きず、優先的に毛細管基体25からの電解水を供給でき、円滑に電気分解を推進させることができる。不導体膜の形成方法は陽極26に用いたチタン金属面の素地を露出させておくことにより、容易に水電解時に表面が酸化され酸化チタンの不導体膜となる。

【0088】本実施の形態1では、電解水を冷却器表面で生成したデフロスト水又は結露水を利用したが、冷蔵庫内において新たな水の補給を必要せず、自動的に給水されることは非常に便利ではあるが、手動にて水を注水しても、また、自動製氷機付の冷蔵庫であれば、給水タンクが装備されており、その水を利用することも可能である。

【0089】また、冷却面で生成した結露水、又はデフロスト水は、蒸留水であり、もともと純水に近い水であるのでフィルター及び／又はイオン交換樹脂塔に通さずとも電解水としても差し支えないが、伝熱管13や放熱フィン12の材質によってはアルミイオンや銅イオンが溶解している可能性があり、また、ドレンパン21に堆積した埃が混じる可能性があるため、フィルター30によるろ化、又はイオン交換処理した水を電解水29とすることが要求される。電解水29にカチオンイオンが溶解していると水素イオンを伝導する固体電解質膜28にカチオンイオンが堆積し、固体電解質膜28の電荷移動能力の低下させることになる。

【0090】また、本実施の形態1では、陽極26のオゾン選択性触媒としてβ型の二酸化鉛を使用したか、オゾン発生効率が落ちるものの、酸化せず、酸化マンガ、フェライト、等の金属酸化物があり、また導電性ダイヤモンドもオゾン選択性触媒として利用できる。

【0091】（実施の形態2）図5は本発明の実施の形態2における冷却器1と水電解装置3との配置関係を示す概略図と水電解装置の概略を示す縦断面図の複合図である。

【0092】なお実施の形態1と同じ構成部分については同一符号を付与し、陽極26の表面処理工程等の詳細な説明は省略する。

【0093】41は冷却器1表面に生成した氷や霜を融解させるデフロストヒータ20の加熱により生じるデフロスト水を必要量確保する計量カップであり、必要量のデフロスト水を細管42によりイオン交換樹脂43が充填されたイオン交換樹脂塔44に注ぎ、イオン交換処理したデフロスト水を電解水45とするもので、46は電解水45を貯める貯水タンクである。

【0094】以下、上記で説明した実施の形態2の作用について説明するが、電解セル24中の化学反応等は実施の形態1と同じであり省略する。

【0095】デフロストヒータ20により、冷却器1の表面で凍結した霜や氷はドレンパン21を流れ、ドレンパイプ22より計量カップ41に流れ落ちる。

【0096】通常、デフロストサイクルは8時間ごとに行われ、一回のデフロスト水の量は200Lから500L容量の冷凍冷蔵庫であれば、50ml～200mlに達する。しかし必要オゾン量を得るための電解電流値は0.02A程度で、ファラデーの法則より分解する水の量を理論計算すると0.1ml以下に過ぎない。よって必要な濃度の常在オゾンを得るためのデフロスト水の量には余力があるが、イオン交換樹脂43がイオン交換被処理水に浸漬された状態では、水の滞留が起こり、有効にイオン交換効果を発揮しない。すなわち有効にイオン交換効果を得るためには適度な水の流れを必要とする。

【0097】本実施の形態2の構成では、大量のデフロスト水が流れてきても一旦計量カップで受け止めることで余分なデフロスト水はあふれ出し、別に用意されたドレンパイプ（図示せず）を通り機械室15の蒸発皿23に排出し処理される。本実施の形態2の計量カップ容量は、水電解量と蒸発量とを考慮して5mlとした。すなわち、一旦5mlのデフロスト水だけが計量カップに貯められ、徐々に細管42を通りイオン交換樹脂塔44のイオン交換樹脂43に注がれる。注がれたデフロスト水は自重でイオン交換樹脂43を抜け、イオン交換されカチオンの少ない電解水45となり貯水タンク46に蓄えられる。

【0098】蓄えられた電解水45は毛細管基体25の毛細管力で吸い上げられ、吸水補助板33、陽極26、固体電解質膜27、等に吸水し水の電解が始まる。以下、実施の形態1と同じであり説明は省略する。

【0099】このように、冷却器1表面に生成した氷や霜を融解させるデフロストサイクル毎にデフロスト水を計量カップ41にて必要量確保し、必要量のみをイオン交換樹脂塔44に通じて処理した水を電解水45とすることで、水の滞留が起こる事も無く、有効にイオン交換効果を発揮させることができる。

【0100】（実施の形態3）図6は本発明の実施の形態3における水電解装置3の概略を示す縦断面図である。

【0101】なお実施の形態1と同じ構成部分については同一符号を付与し、陽極26の表面処理工程等の詳細な説明は省略する。

【0102】47は冷却器1とファン2とで冷風を循環させ、収納庫8内を保冷する冷蔵庫5の庫内ダクト9に設置され、収納庫8の内外に通じる貫通穴48を有する結露管で、結露管47内は外周より冷却されることになる。結露管47内面49は収納庫内8を循環する冷風が直接あたらない様にシールされており、表面に不活性塗膜51を設けてある。

【0103】また、水電解装置3も庫内ダクト内9に設

置され、結露管47の下部は水電解装置3の電解水45を貯水する貯水タンク46に通じる流出パイプ52が設けられ、また、貫通穴48の内部は活性炭充填層53で充填されている。

【0104】以下、上記で説明した実施の形態3の作用について説明するが、電解セル24中の化学反応等は実施の形態1と同じであり省略する。

【0105】冷蔵庫の運転により、冷却器1とファン2で庫内ダクト内9に冷気が循環する。庫内ダクト内9に設置された結露管47の内部は外周より冷やされると結露管47内は露点以下となり結露が始まる。外気との貫通穴48があることにより高温である外気の湿度との差が生じ外部の湿気が結露管47内に侵入する。進入した湿気は冷やされさらに結露を生じ結露管47内面49は凝縮され水滴となり流れ出す。流れた水滴は流出パイプ52を通り、水電解装置3の電解水45の貯水タンク46に貯まる。貯まった結露水45は電解水45として蓄えられ、蓄えられた電解水45は毛細管基体25の毛細管力で吸い上げられ、吸水補助板33、陽極26、固体電解質膜27、等に吸水し電解が始まる。以下、実施の形態1と同じであり説明は省略する。

【0106】結露管47内面49は収納庫内8を循環する冷風が直接あたらない様にシールされ、表面に不活性塗膜51を設けてあるので、庫内を循環する冷気に含まれる塵や埃や臭気分を吸着せず、テフロンやポリエチレンの不活性塗膜51を結露面素材として使用しているのでカチオンイオンを溶出させることが無い。また、外気からの進入空気については活性炭層53を通すことにより清浄な空気となり、結露水は塵や埃やイオン成分を含まない純水が得られる。

【0107】

【発明の効果】以上のように本発明は、電解水と、多孔質体からなる毛細管基体と、多孔質の陽極と陰極とその両極をゼロギャップで仕切る固体電解質膜とからなる電解セルとで構成し、前記陽極と前記毛細管基体とが密着し、その毛細管基体の一部が前記電解水に浸漬されたもので、毛細管基体が電解水を毛細管現象で吸い上げ、毛細管基体と接する陽極面に電解水を供給し、さらに多孔質の陽極を通じ固体電解質膜に電解液は伝わることで水の電気分解が生じ、陽極の電解水は毛細管力で保持されるため水漏れのシールは必要とせず、純粋な水電解式オゾンで庫内のクリーン化が図れる。

【0108】また、陰極をガス拡散電極としたものであり、両極の水シールが不必要となり電極面の密着性が向上し電流効率が良くなり水素の生成も無く爆発の危険を防止でき、金、白金、銀、等の貴金属で表面処理したチタンの焼結体を毛細管基体としたもので、電解水との接触面にできる雑菌の繁殖を防止すると共に電極としての伝導性を維持でき、固体電解質膜と接する多孔質陽極面の一部が不導体面を形成したもので、陽極と固体電解質

膜との界面への電解液の供給を円滑にできる。

【0109】また、冷却器表面で生成したデフロスト水又は結露水を電解水としたもので、冷蔵庫内に新たな水の補給を不必要としたもので、冷却面で生成したデフロスト水又は結露水をフィルター及び／又はイオン交換樹脂塔に送水し、ろ化又はイオン交換処理した水を電解水としたもので、結露水やデフロスト水に含まれる塵や埃、又はイオンの混入を除き、固体電解質膜の電荷移動能力の低下を防止する。

【0110】また、冷却器とファンとで冷風を循環させ、収納庫内を保冷する冷蔵庫で、庫内を循環する冷風が直接あたらない冷却表面に不活性塗膜を設け、その不活性塗膜表面上で生成するデフロスト水又は結露水を電解水としたもので、異物やカチオンの含まない純水できれいな水を得るもので、冷却器表面に生成した氷や霜を融解させるデフロストサイクル毎にデフロスト水を必要量確保し、必要量のみをイオン交換樹脂塔に通じて処理した水を電解水としたもので、電解水の滞留による腐敗防止と、イオン交換樹脂とのイオン交換効率を良くするものである。

【0111】さらに、収納庫内を0.03ppm以下の常在オゾン濃度になるように電解セルに印加する直流電圧を制御するもので、電圧制御により常在オゾンを作り出す安定なオゾン濃度制御が容易にでき、防菌・防カビ・脱臭の効果も大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における冷却器1とファン2と水電解装置3と断熱箱体4で構成する冷蔵庫5の概略を示す縦断面図

【図2】同じ冷蔵庫5の冷却室6内の構成を示す斜視図

【図3】本発明の実施の形態1における冷却器1と水電解装置3との配置関係を示す概略図と水電解装置の概略を示す縦断面図の複合図

【図4】本発明の実施の形態1における陽極面積を1cm²とした電解セル3で、各印加電圧値におけるオゾン発生量を測定した結果を示すグラフ

【図5】本発明の実施の形態2における冷却器1と水電解装置3との配置関係を示す概略図と水電解装置の概略を示す縦断面図の複合図

【図6】本発明の実施の形態3における水電解装置3の概略を示す縦断面図

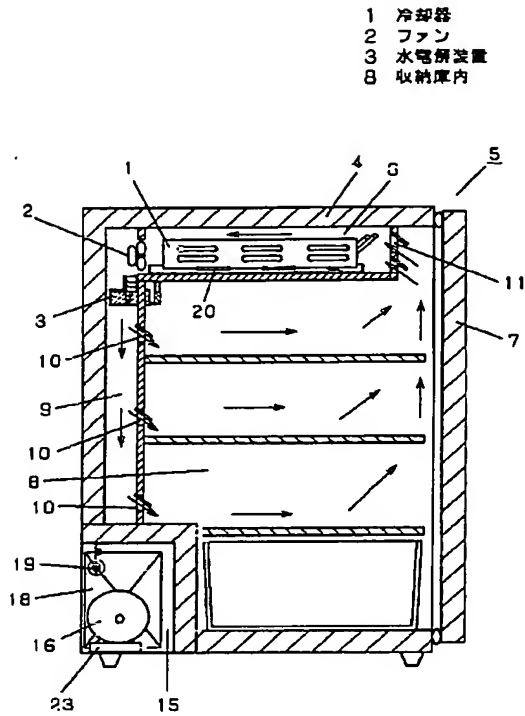
【符号の説明】

- 1 冷却器
- 2 ファン
- 3 水電解装置
- 8 収納庫内
- 24 電解セル
- 25 毛細管基体
- 26 陽極
- 27 陰極

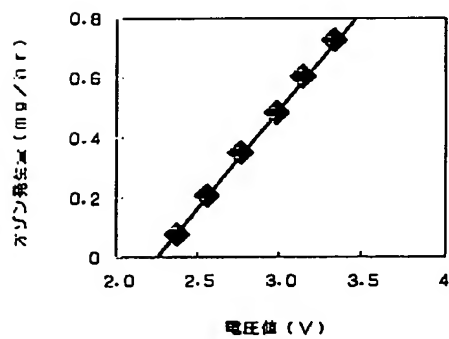
- 28 固体電解質膜
- 29, 45 電解水
- 30 フィルター
- 32, 43 イオン交換樹脂
- 33 給水補助板

- 34 ガス拡散電極
- 37 直流電源
- 41 計量カップ
- 51 不活性塗膜

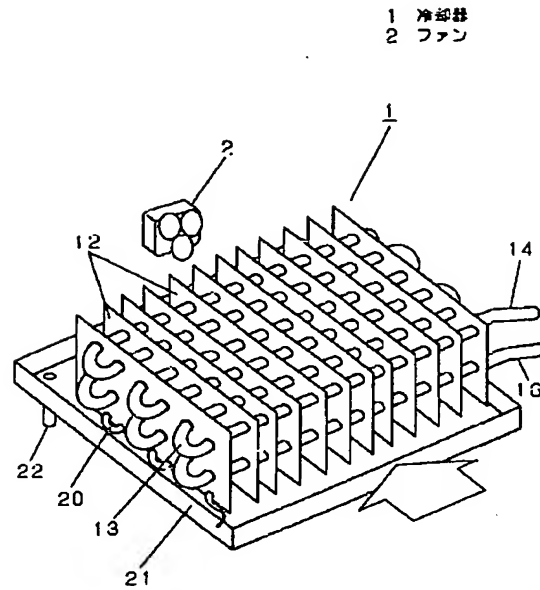
【図1】



【図4】

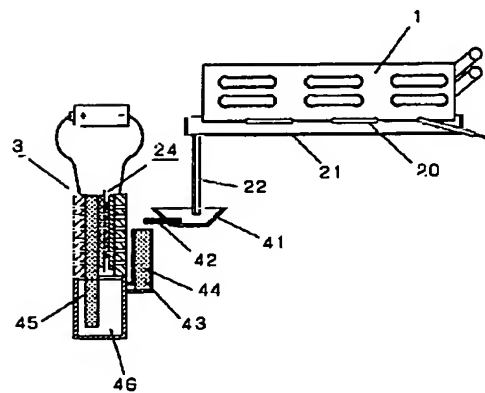


【図2】

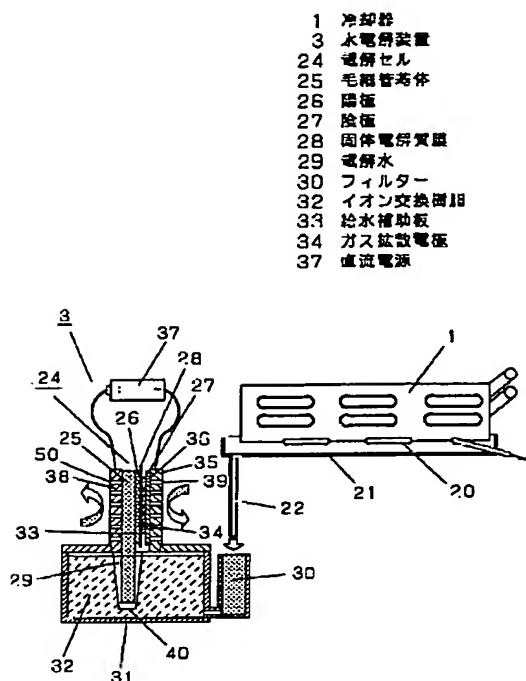


【図5】

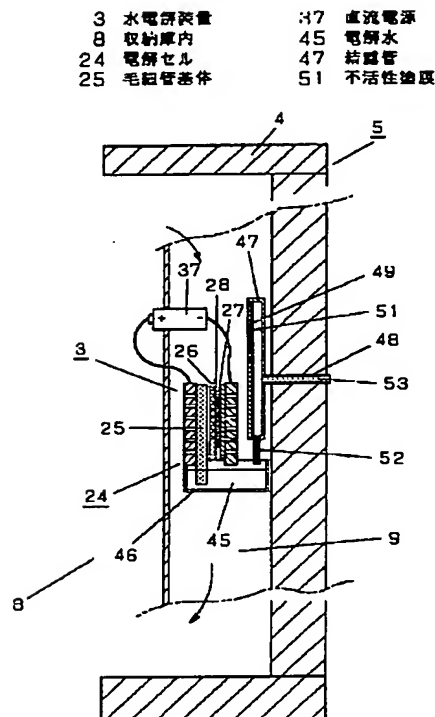
- 1 冷却器
- 3 水電解装置
- 24 電解セル
- 41 計量カップ
- 43 イオン交換樹脂
- 45 電解水



【図3】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 2 5 B 1/04
1/30
11/08
11/10

C 2 5 B 1/04
1/30
11/08
11/10

4 K 0 2 1

A

B

F ターム(参考) 4B022 LT13

4C058 AA21 BB07 JJ14

4D025 AA06 BA08 BA25 DA06

4D061 DA01 DB09 EA02 EB04 EB12

EB19 EB30 EB31

4K011 AA04 AA11 AA21 AA30 AA68

CA05 DA01

4K021 AA01 AB15 BA02 BC01 CA10

DA05 DA13 DB12 DC01 DC07

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.